



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C09J 123/08, 11/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/39232</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09909	(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Dezember 1999 (14.12.99)	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 198 59 728.2      23. Dezember 1998 (23.12.98)    DE		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE).	(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUTTERBACH, Rüdiger [DE/DE]; Neckarstr. 56, D-45219 Essen (DE). MAASSEN, Ulricke [DE/DE]; Herzogstr. 31, D-41468 Neuss (DE). KOPANNIA, Siegfried [DE/DE]; Ringofenweg 3, D-47809 Krefeld (DE).	
(54) Title: WATER-SWELLABLE HOT-MELT-TYPE ADHESIVE		
(54) Bezeichnung: WASSERQUELLBARER SCHMELZKLEBSTOFF		
(57) Abstract		
<p>The invention relates to water-swellaable hot-melt-type adhesives based on a tackifying resin, a water-dispersible EVA wax, an ethylene acrylic-acid ester copolymer, a water-soluble homopolymer or copolymer, and a superabsorber polymer powder with an average particle size of less than 80 µm. The inventive water-swellaable hot-melt-type adhesive comprises a noticeably improved swelling behavior compared to that of the prior art. In addition, the swelling agent is distributed in the matrix in an essentially homogeneous manner. Hot-melt-type adhesives of this type are suited for ensuring the longitudinal water tightness in modern cable constructions, and as water-swellaable joint sealing materials used in the construction industry for the protection or reconstruction of buildings. The inventive hot-melt-type adhesives are also suited for producing absorbent textile materials used the area of hygiene.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Wasserquellbare Schmelzklebstoffe auf der Basis eines klebrigmachenden Harzes, eines wasserdispersierbaren EVA-Wachses, eines Ethylenacrylsäureester-Copolymere, eines wasserlöslichen Homo- oder Copolymeren sowie eines Superabsorber-Polymerpulvers mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 80 µm weisen ein deutlich verbessertes Quellverhalten gegenüber dem Stand der Technik auf. Ausserdem ist das Quellungsmittel wesentlich homogener verteilt in der Matrix. Derartige Schmelzklebstoffe eignen sich zur Sicherung der Längswasserdichtheit bei modernen Kabelkonstruktionen, in der Bauindustrie als wasserquellbare Fugendichtungsmassen im Bereich des Bautenschutzes bzw. der Bautensanierung. Weiterhin eignen sich derartige Schmelzklebstoffe zur Herstellung von absorbierenden textilen Materialien im Hygienebereich.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### "Wasserquellbarer Schmelzklebstoff"

---

Die Erfindung betrifft einen mit Wasser quellbaren Schmelzklebstoff sowie die Verwendung dieses Schmelzklebstoffes zur Herstellung von Kabeln, zu Abdichtzwecken, für allgemeine Montageanwendungen sowie zum Verkleben von non-woven Artikeln.

Wasserabsorbierende bzw. mit Wasser quellbare Zusammensetzungen finden vielfältige Anwendungen zu Abdichtungs Zwecken, für Montageanwendungen sowie als Bindemittel für non-woven Materialien zur Herstellung von Hygieneprodukten. Wasserabsorbierende und mit Wasser quellbare Zusammensetzungen finden beispielsweise im Rohrleitungsbau Anwendung zur Sicherung der Längswasserdichtheit in mehrschichtigen Rohrkonstruktionen, in der Bauindustrie als Fugendichtungsmassen im Bereich des Bautenschutzes bzw. der Bausanierung. Ein weiteres Anwendungsfeld stellen Kabel dar, die im Erdreich oder unter Wasser verlegt sind. Diese müssen bei der Beschädigung der äußeren Hülle bzw. an den Übergangs- bzw. Verbindungsstellen gegen eindringendes Wasser geschützt werden. Insbesondere Energie-, Telekommunikations- und Lichtwellenleiterkabel sind langlebige Investitionsgüter, deren Betriebssicherheit über einen sehr langen Lebenszeitraum gewährleistet werden muß. Bei Schäden an der Außenisolierung und/oder an fehlerhaften Übergangsstellen dringt Wasser in das Innere derartiger Kabelkonstruktionen ein, diese Wassereinbrüche können zu erheblichen

Beschädigungen der Kabel führen. Es kann dabei zu einer schnellen Ausbreitung des Wassers entlang der Kabellängsachse kommen und ein derartig geschädigtes Kabel auf langen Strecken unbrauchbar machen.

Zur Verhinderung des Eindringens von Wasser in Kabelkonstruktionen, Rohrleitungskonstruktionen sowie zum Abdichten im Bautenschutz verwendet man bereits seit geraumer Zeit wasserquellbare Dichtungsmaterialien bzw. Dichtungskonstruktionen. Die JP-A-58-215334 (1983) beschreibt in allgemeiner Form hitzehärtbare Dichtungsmaterialien auf der Basis von Kautschuken und einem wasserquellbaren Polyurethanharz auf der Basis von Ethylenoxidcopolymeren.

Die JP-A-02 155 953 beschreibt salzwasserresistente wasserquellbare Materialien für Dichtungen auf der Basis von vulkanisierbaren Kautschuken und wasserabsorbierenden Harzen aus Acrylsäurederivaten. Diese Materialien müssen in Pressen bei Temperaturen von etwa 160°C etwa 30 Minuten lang vulkanisiert werden.

Die EP-A-0 188 959 beschreibt ein mehrschichtiges Abdichtband bestehend aus einem Träger aus Papier, textilen Materialien oder Kunststoffen, der mit einer Schicht aus einem wasserquellfähigen polymeren Pulver und einem wasserlöslichen Bindemittel sowie ggf. einem Tensid beschichtet ist.

Die US-A-5 020 875 beschreibt Kabelkonstruktionen, bei denen die Schicht, die den Wassereintrich durch Quellung verhindern soll, aus einem mehrschichtigen Laminat besteht. Dieses Laminat besteht aus zwei Trägebändern aus hydrophobem Material wie z.B. Polyester. Zwischen

diese beiden Trägerbänder ist ein wasserquellbares Polymer oder Copolymer vom Typ der Superabsorber eingelagert.

Die US-A-5 188 883 beschreibt eine mehrschichtige Verbundstruktur aus einem Metallband als einer Schicht und einer Schicht eines quellfähigen Wasser-blockierenden Materials, wobei die beiden Schichten und Oberflächen mit Hilfe eines Klebstoffes verbunden werden.

Die US-A-5 179 611 beschreibt eine Kabelkonstruktion für ein optisches Faserkabel mit einem wasserabsorbierenden Element, das auf einen Träger durch Beschichtung aufgebracht wurde. Hierzu wird eine wasserabsorbierende Zusammensetzung aus einem thermoplastischen Elastomer, einem wasserabsorbierenden Harz sowie einem wasserlöslichen Harz gemischt, diese Mischung wird in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und diese Lösung bzw. Suspension wird auf ein flächiges Substrat wie z.B. ein textiles Material oder Papier beschichtet, worauf das Lösungsmittel durch Trocknen abgedampft wird.

Die WO-A-98/27559 beschreibt quellbare Schmelzklebstoffe auf der Basis einer nicht wasserlöslichen Komponente aus einem oder mehreren thermoplastischen Polymeren und einem oder mehreren Harzen mit einer von 0 verschiedenen Verseifungszahl sowie einer in Wasser löslichen oder wasserdispergierbaren Komponente und einer in Wasser quellbaren Komponente aus der Klasse der Superabsorber. Gemäß dieser Schrift eignen sich diese als in Wasser quellbare Schmelzklebstoffe zur Anwendung bei der Herstellung wasserdichter Konstruktionen, insbesondere zur Herstellung längswasserdichter Kabelkonstruktionen. Dabei sollen die Komponenten homogen durchmischt sein, d. h. es sollen

keine makroskopischen Inhomogenitäten vorhanden sein. Über die Teilchengröße der in Wasser quellbaren Komponente werden keine Angaben gemacht.

Die quellbaren Schmelzklebstoffe gemäß letztgenanntem Stand der Technik zeichnen sich bereits durch eine sehr einfache Handhabbarkeit bei der Herstellung von Längswasser-dichten Kabelkonstruktionen aus, in bezug auf die Geschwindigkeit des Quellens bei Wasserexposition sind die letztgenannten Zusammensetzungen noch verbesserungsbedürftig. Es bestand daher die Aufgabe, einen möglichst einfach zu verarbeitenden Schmelzklebstoff bereitzustellen, der über eine hohe und sehr rasche Quellfähigkeit bei Exposition gegen Wasser aufweist. Gleichzeitig soll dieser Klebstoff bei Raumtemperatur eine geringe Oberflächenklebrigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung eines wasser-quellbaren Schmelzklebstoffes, der

- mindestens ein klebrigmachendes Harz
  - mindestens ein wasserdispergierbares EVA-Wachs
  - mindestens ein Ethylenacrylsäure-Copolymer
  - mindestens ein wasserlösliches Homo- oder Copolymer
  - sowie mindestens ein pulverförmiges Superabsorberpolymer mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 80 µm
- enthält.

Das klebrigmachende Harz dient dabei als Haftungs- und Verträglichkeitsvermittler, hier lassen sich alle an sich bekannten klebrigmachenden Harze,

die für Schmelzkleber Verwendung finden, einsetzen. Insbesondere eignen sich hierfür die diversen Kolophonium-Derivate, d. h. insbesondere die Harzester der Abietinsäure sowie deren Hydrierungsprodukte. Diese Kolophonium-Derivate sind auch als Kolophoniumester diverser mono- und polyfunktioneller Alkohole bekannt. Daneben sind auch Polyterpene sowie Terpenphenolharze als klebrigmachendes Harz einsetzbar.

In Wasser dispergierbare EVA-Wachse sind Polyethylenwachse auf Basis eines Ethylen-/Vinylacetat-Copolymers mit einem Vinylacetatgehalt von bis zu 15 % und Molgewichten zwischen 500 und etwa 10.000 (viskosimetrisch bestimmt). Diese speziellen Polyethylenwachse zeichnen sich durch ihre hydrophilen Eigenschaften aus, sie sind beispielsweise in Wasser dispergierbar.

Als hydrophober Matrix-Bestandteil zum Einbinden der Superabsorber eignen sich flexibilisierende Ethylenopolymere, insbesondere Ethylenalkylacrylatcopolymere mit einem Alkylacrylatanteil von 15 bis 40 Gew.%. Hierbei sind insbesondere die längerkettigen Alkylacrylsäureester als Comonomere geeignet, insbesondere die C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> Alkylacrylate. Diese Ethylenalkylacrylatcopolymere weisen üblicherweise einen Erweichungspunkt zwischen 80 und 100°C auf (Methode Ring and Ball ASTM E 28).

Als wasserlösliche Homo- oder Copolymere können eine Vielzahl von an sich bekannten Homo- bzw. Copolymere eingesetzt werden, insbesondere Polyethylenglykol, Ethylenoxid-/Propylenoxid-Copolymere (entweder als Blockcopolymere oder als statistische Copolymere mit überwiegendem Ethylenoxidanteil), Polyvinylmethylether, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol sowie Copolymere der vorgenannten Monomere mit anderen olefi-

nisch ungesättigten Monomeren. Diese wasserlöslichen Polymere haben Molekulargewichte zwischen 1000 und etwa 20000, sie können bei Raumtemperatur flüssig oder vorzugsweise bei der Verwendung höherer Molekulargewichte wachsartig fest sein.

Als pulverförmige Superabsorberpolymere eignen sich die an sich bekannten Homo- und/oder Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure (kurz (Meth)acrylsäure), (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Itakonsäureanhydrid, Vinylsulfonsäure oder Hydroxyalkylester der vorgenannten Säuren, wobei 0 bis 95 Gew.% der Säuregruppen durch Alkali- oder Amoniumgruppen neutralisiert sind und diese Polymere/Copolymere durch mehrfunktionelle Verbindungen vernetzt sind. Solche Polymeren sind z. B. aus der EP-A-0 700 414 oder EP-A-0 701 587 bekannt. Dort wird offenbart, daß die Polymerpulver eine Korngröße zwischen 90 und 630 µm haben sollen. Erfindungswesentlich ist jedoch, daß die mittlere Teilchengröße der Superabsorber Polymer-Pulver kleiner als 80 µm ist. Besonders bevorzugt sind Teilchengrößenbereiche zwischen 60 µm und 2 µm für das Superabsorberpolymer-Pulver.

Auch Pfropfcopolymere aus Stärke oder Zellulose mit den vorgenannten Comonomeren eignen sich bekanntermaßen als Superabsorber, Voraussetzung ist jedoch auch hier, daß die Teilchengröße des Superabsorberpolymer-Pulvers kleiner als 80 µm ist.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe an sich bekannte handelsübliche Stabilisierungsmittel enthalten, die eine Temperatur-



Stabilität der Formulierungen gewährleisten, hierzu gehören z. B. die üblichen Alterungsschutzmittel auf Basis sterisch gehinderter Phenole.

Besonders bevorzugte quellbare Schmelzklebstoffe enthalten die wesentlichen Bestandteile in folgenden Mengen:

10 bis 25 % klebrigmachendes Harz

20 bis 40 % wasserdispergierbares EVA-Wachs

5 bis 25 Gew.% flexibilisierendes Ethylenacrylsäureester-Copolymer

15 bis 35 Gew.% wasserlösliches Homo- oder Copolymer

20 bis 40 Gew.% Superabsorberpolymer-Pulver.

Die erfindungsgemäßen wasserquellbaren Schmelzklebstoffe eignen sich z.B. als Beschichtung von Metallfolien oder glasfaserverstärkten Verstärkungselementen aus Kunststoff in der Kabelkonstruktion. Eine besonders bevorzugte Anwendung ist z.B. die direkte Beschichtung des zentralen Verstärkungselementes von Lichtwellenleiterkabeln. Dieses Zentralelement kann mit der nicht-oberflächenklebrigen Version des Klebstoffes beschichtet werden und anschließend aufgerollt und zwischengelagert werden. In üblichen Lichtwellenleiterkabeln sind konzentrisch um dieses Zentralelement die einzelnen Lichtwellenleiter angeordnet. Nach Reaktivierung der nicht-oberflächenklebrigen Version des Klebstoffes auf dem Zentralelement können diese Lichtwellenleiter direkt auf dem Zentralelement klebend fixiert werden und können anschließend weitere Fertigungsschritte durchlaufen. Ggf. können die Kunststoffröhrchen (tubes) die den/die Lichtwellenleiter enthalten, ebenfalls auf der Außenseite mit dem erfindungsgemäßen Schmelzklebstoff beschichtet sein. Eine nach gängigem Stand der Technik notwendige Umhüllung der Lichtwellenleiter

mit einem wasserquellfähigen mehrschichtigen Klebeband oder mehrschichtigem Fließmaterial oder Längswasserabdichtung der Hohlräume zwischen dem Zentralelement und den tubes mit einem Fett (Petrojelly) kann bei Verwendung der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe entfallen. Man kann in der Kabelkonstruktion die konstruktionsbedingten Hohlräume belassen, da der wasserquellbare Schmelzklebstoff bei Eindringen vom Wasser diese Hohlräume aufgrund des Quellvorganges vollständig ausfüllt und damit eine zuverlässige Längswasser-abdichtung gewährleistet. Diese Konstruktionsart ergibt vereinfachte Verbindungstechnik, die Möglichkeit zu fettfreiem Arbeiten sowie eine signifikante Gewichtserersparnis der Kabelkonstruktion. Außerdem ist eine höhere Produktionsgeschwindigkeit möglich im Vergleich zur Verarbeitung von Quellfließen.

Außer den vorgenannten Anwendungsfeldern zur Herstellung Längswasser-dichter Lichtwellenleiterkabel eignen sich die erfindungsgemäßen wasserquellbaren Schmelzklebstoffe auch für die Sicherung der Längswasserdichtheit von diversen Energie- und Telekommunikationskabeln auf Basis von Kupferleitern.

Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen wasserquellbaren Schmelzklebstoffe zur Verwendung als Fugendichtungsmassen im Bereich des Bautenschutzes bzw. der Bautensanierung zum Abdichten gegen eindringende Feuchtigkeit oder Wasser in Bauwerke. Ein weiteres Anwendungsfeld ist der Rohrleitungsbau z. B. zur Sicherung der Längswasserdichtheit von mehrschichtigen coaxialen Rohrkonstruktionen. Außerdem eignen sich die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe als Bindemittel für non-woven-Produkte im Hygienebereich wie z. B.

Babywindeln, Inkontinenzwindeln, Inkontinenzprodukte, Damenbinden, Slipseinlagen oder Bettunterlagen. Weiterhin ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe für recyclingfähige Klebeverbindungen denkbar, bei denen Verklebungen nachträglich (nach Wassereinwirkung) wieder gelöst werden müssen, dies wird durch das Quellen im Wasser sehr stark begünstigt.

Die wasserquellbaren Schmelzklebstoffe können wie folgt hergestellt werden: Klebrigmachendes Harz z. B. Harzester, EVA-Wachs und Ethylenacrylsäureestercopolymer werden bei 110 bis 160°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Anschließend wird das oder werden die wasserlöslichen Homo- oder Copolymere zugegeben und homogenisiert. Zuletzt wird das pulverförmige Superabsorber-Polymerpulver eingearbeitet und homogenisiert. Anschließend wird die homogene Schmelze in die entsprechenden Verpackungseinheiten abgelassen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sollen nachfolgend anhand von einigen Beispielen näher erläutert werden, wobei diese Beispiele nur eine sehr enge Auswahl darstellen und den Erfindungsgegenstand in keiner Weise beschränken sollen.

#### Methode zur Bestimmung der Wasseraufnahme von wasserquellbaren Schmelzklebstoffen nach der Methode des „Tea Bag Testes“

##### **Probenvorbereitung:**

Aus einem homogen hergestellten Klebstoffmuster wird in einer beheizten Presse bei geeigneter Temperatur eine möglichst blasenfreie Platte von 1 mm Dicke hergestellt. Daraus werden zwei quadratische Prüfkörper mit der Kantenlänge 5 x 5 cm ausgeschnitten, so daß sich Prüfkörper mit einer Oberfläche von 52 cm<sup>2</sup> ergeben.

Die Prüfkörper sollten möglichst frisch und wasserfrei sein. Gegebenenfalls werden die Prüfkörper über Nacht im Trockenschrank oder im Exsikkator getrocknet.

Die Masse der Probekörper  $m_p$  wird festgestellt. Je ein Probekörper wird in ein handelsübliches Teefilter aus Filterpapier gegeben. Dieses wird an einem ebenfalls handelsüblichen Halter aus Kunststoff befestigt (gut geeignet sind z. B. Teesieb und Halter von der Marke Teekanne). Die Masse von Sieb und Halter  $m_{SH}$  wird bestimmt.

#### **Durchführung der Messung:**

Die Probe wird in ein 600 ml Becherglas, welches mit der gewünschten Prüfflüssigkeit gefüllt ist, eingetaucht. Die Prüfflüssigkeit kann vollentsalztes Wasser, Leitungswasser, Salzwasser oder eine andere wäßrige Lösung sein. Nach exakt einer Minute wird der Halter aus der Flüssigkeit genommen und berührungsfrei in einem größeren Becherglas für 5 Minuten abtropfen gelassen. Danach wird das Gewicht  $m_{Ges}$  der von Sieb, Halter, Probe und gebundenem Wasser bestimmt und die Wasseraufnahme des Prüfkörpers wie folgt berechnet:

$$\text{Wasseraufnahme } m_w[\text{g Wasser}] = m_{Ges} - (m_p + m_{SH})$$

Das Quellvermögen des zu prüfenden Produktes kann angegeben werden, indem man die aufgenommene Menge Wasser auf die Oberfläche und die Masse der Probe bezieht:

$$\text{Quellvermögen [g/(gxcm}^2\text{)]} = m_w / (m_p \times 52)$$

Dieser Wert wird zu Vergleichszwecken auf drei Nachkommastellen genau angegeben.

Anschließend an die 5 Minuten Abtropfzeit und die Gewichtsbestimmung wird die Probe wieder für eine weitere Prüfzeit in die Prüfflüssigkeit gehängt und erneut wie oben beschrieben verfahren.

Beispiel	1	2	Vergl. 1	Vergl. 2
Klebrigmachendes Harz <sup>1)</sup>	19,0	10,0	10,0	19,0
Ethylenacrylsäure-ester-Copolymer <sup>2)</sup>	15,0	10,0	10,0	15,0
Wasserlösliches Polymer <sup>3)</sup>	20,0	22,5	22,5	20,0
EVA-Wachs <sup>4)</sup>	20,8	32,3	32,3	20,8
Irganox 1010	0,2	0,2	0,2	0,2
Superabsorber (> 100 µm)			25,0	25,0
Superabsorber (60-2 µm)	25,0	25,0		
Kontrollsumme	100,0	100,0	100,0	100,0
Erweichungspunkt °C	94,6	96,8	94,5	92,4
Viskosität 140°C [mPa.s] (n=1upm)	56000	39750	44250	58750
Viskosität 160°C [mPa.s] (n=2,5upm)	20300	13700	28900	35000

Homogenität des Quellmittels (15=homog; 0=inhomog.)	15	15	8	8
Quellverhalten Tea Bag Test: Wasseraufnahme (1min) [g/(gxc <sup>3</sup> )]	0,047	0,031	0,030	0,023
Quellverhalten Tea Bag Test: Wasseraufnahme (10min) [g/(gxc <sup>3</sup> )]	0,346	0,416	0,264	0,224

- 1) Kolophonium-Pentaerythrit-Ester
- 2) Ethylen-butylacrylat-Copolymer FP 94°C (Ring & Ball)
- 3) Polyethylenglykol, MW 12000
- 4) EVA-Gehalt ca 9 %, MW ca 6500

Sowohl in bezug auf homogene Verteilung des Quellmittels als auch in bezug auf das Quellverhalten im Tea Bag Test nach kurzzeitiger Wasseraufnahme sowie nach längerer Wasseraufnahme weisen die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe erheblich bessere Eigenschaften auf als die das gröbere Superabsorberpolymerpulver enthaltenden Vergleichsbeispiele.

### Patentansprüche

1. Wasserquellbarer Schmelzklebstoff enthaltend mindestens
  - a) ein klebrigmachendes Harz
  - b) ein wasserdispergierbares EVA-Wachs
  - c) ein Ethylenacrylsäureester-Copolymer
  - d) ein wasserlösliches Homo- oder Copolymer
  - e) ein pulverförmiges Superabsorberpolymer mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 80  $\mu\text{m}$ .
2. Wasserquellbarer Schmelzklebstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße des Superabsorbers gemäß 1e) zwischen 60  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  liegt.
3. Wasserquellbarer Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als klebrigmachendes Harz a) ein Kolophonium-Derivat, ein Polyterpen oder ein Terpenphenolharz verwendet wird.
4. Wasserquellbarer Schmelzklebstoff nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Homo- oder Copolymer d) ausgewählt wird aus Polyethylenglykol, Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren, Polyvinylmethylether, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder deren Copolymere mit anderen olefinisch ungesättigten Monomeren.
5. Wasserquellbarer Schmelzklebstoff nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige Superabsorber ausgewählt wird aus den Polymeren und/oder Copoly-

meren von (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Maleinsäure(anhydrid), Itakonsäure(anhydrid), Vinylsulfonsäure, Hydroxyalkylestern der vorgenannten Säuren, wobei 0 bis 95 Gew.% der Säuregruppen neutralisiert sind und diese Polymere/Copolymere durch mehrfunktionelle Verbindungen vernetzt sind.

6. Verwendung der wasserquellbaren Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Sicherung der Längswasserdichtheit von Energie-, Telekommunikations- und/oder Lichtwellenleiterkabeln.
7. Verwendung der wasserquellbaren Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in der Bauindustrie zum Abdichten von Fugen im Bautenschutz oder in der Bautensanierung sowie im Rohrleitungsbau zur Sicherung der Längswasserdichtheit in Mehrschichten-Rohrkonstruktionen.
8. Verwendung der wasserquellbaren Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 als Bindemittel für textile Flächengebilde zum Herstellen von Hygieneprodukten.
9. Verwendung der wasserquellbaren Schmelzklebstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5 für nachträglich lösbare (recyclingfähige) Klebeverbindungen.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 99/09909

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J123/08 C09J11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 52 762 A (HENKEL KGAA) 6 August 1998 (1998-08-06) cited in the application column 2, line 10 - column 5, line 10 ---	1-9
Y	US 5 110 605 A (ACHARYA RAMESH N) 5 May 1992 (1992-05-05) column 9, line 8 - line 11 ---	1-9
Y	US 5 075 373 A (TAKEMORI SHINICHI ET AL) 24 December 1991 (1991-12-24) column 5, line 10 - line 20 column 9, line 30 - line 45 ---	1-9
Y	EP 0 489 967 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 17 June 1992 (1992-06-17) page 7, line 1 - line 2 page 8, line 19 - line 20 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19652762 A	06-08-1998	WO 9827559 A EP 0946949 A	25-06-1998 06-10-1999
US 5110605 A	05-05-1992	AT 137404 T AU 8444291 A DE 69119217 D DE 69119217 T DK 497956 T EP 0497956 A ES 2088500 T GR 3020502 T JP 5502894 T WO 9203124 A	15-05-1996 17-03-1992 05-06-1996 31-10-1996 12-08-1996 12-08-1992 16-08-1996 31-10-1996 20-05-1993 05-03-1992
US 5075373 A	24-12-1991	JP 1252669 A JP 2831648 B	09-10-1989 02-12-1998
EP 0489967 A	17-06-1992	JP 2684217 B JP 3020364 A	03-12-1997 29-01-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Anlages Aktenzeichen

PCT/EP 99/09909

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09J123/08 C09J11/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 52 762 A (HENKEL KGAA) 6. August 1998 (1998-08-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 10 - Spalte 5, Zeile 10 ---	1-9
Y	US 5 110 605 A (ACHARYA RAMESH N) 5. Mai 1992 (1992-05-05) Spalte 9, Zeile 8 - Zeile 11 ---	1-9
Y	US 5 075 373 A (TAKEMORI SHINICHI ET AL) 24. Dezember 1991 (1991-12-24) Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 20 Spalte 9, Zeile 30 - Zeile 45 ---	1-9
Y	EP 0 489 967 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 17. Juni 1992 (1992-06-17) Seite 7, Zeile 1 - Zeile 2 Seite 8, Zeile 19 - Zeile 20 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beeinträchtigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Schmidt, H